DOI: 10.13930/j.cnki.cjea.160773

查文文, 关连珠, 张广才, 张昀, 高晓丹, 陈伟伟, 吴春龙, 王明达, 姜雪楠, 潘林林, 张婷, 赵雅. 聚合氨基酸对北方水稻土中氧化铁存在形态的影响[J]. 中国生态农业学报, 2017, 25(4): 616−622

Zha W W, Guan L Z, Zhang G C, Zhang Y, Gao X D, Chen W W, Wu C L, Wang M D, Jiang X N, Pan L L, Zhang T, Zhao Y. Effect of aggregated amino acid on the form of iron oxide in paddy soils in North China[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2017, 25(4): 616−622

聚合氨基酸对北方水稻土中氧化铁存在形态的影响*

查文文, 关连珠**, 张广才, 张 昀, 高晓丹, 陈伟伟, 吴春龙, 王明达, 姜雪楠, 潘林林, 张 婷, 赵 雅

(沈阳农业大学土地与环境学院/土肥资源高效利用国家工程实验室/农业部东北耕地保育重点实验室 沈阳 110866)

摘 要: 为了解不同类型水稻土中氧化铁含量特征, 探明添加外源聚合氨基酸对水稻土中氧化铁形态变化的影响, 本研究以中国北方不同类型水稻土(棕壤型、草甸土型和滨海盐渍型)为研究对象, 设置添加占供试土壤干重 0.05%的 γ-聚谷氨酸和聚天冬氨酸处理, 以不添加氨基酸作为对照。通过室内恒温厌氧培养 30 d 后, 测定各水稻土全铁、游离氧化铁、无定形氧化铁和络合态铁含量及氧化铁的活化和络合程度。结果表明: 供试的北方 3 种典型水稻土中, 游离氧化铁含量为滨海盐渍型>草甸土型≥棕壤型, 络合态铁含量为棕壤型>滨海盐渍型≥草甸土型, 而无定形氧化铁含量为棕壤型>滨海盐渍型>草甸土型。两种外源聚合氨基酸对不同类型水稻土氧化铁形态转化能力影响存在差异, 与不添加氨基酸的对照相比, 添加 γ-聚谷氨酸的棕壤型水稻土无定形氧化铁和络合态铁含量分别增加 27.72%和 32.25%, 聚天冬氨酸对无定形氧化铁和络合态铁含量无显著促进作用; 在草甸土型水稻土中, γ-聚谷氨酸和聚天冬氨酸均能显著增加无定形氧化铁含量, 且与对照相比, 络合态铁含量分别增加 136.24%和 12.00%; γ-聚谷氨酸能有效促进滨海盐渍型水稻土中无定形氧化铁和络合态铁的生成。总之, 添加 γ-聚谷氨酸和聚天冬氨酸对水稻土游离氧化铁的含量没有明显影响; 而添加 γ-聚谷氨酸能有效增加水稻土中无定形氧化铁和络合态铁含量, 降低晶胶率, 有利于提高土壤中有效铁含量, 显著活化铁氧化物, 抑制各类型水稻土中铁的结晶老化; 而聚天冬氨酸对水稻土无定形氧化铁和络合态铁没有明显的激发效应。

关键词: 水稻土; 氧化铁形态; γ-聚谷氨酸; 聚天冬氨酸

中图分类号: S157.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-3990(2017)04-0616-07

Effect of aggregated amino acid on the form of iron oxide in paddy soils in North China*

ZHA Wenwen, GUAN Lianzhu**, ZHANG Guangcai, ZHANG Yun, GAO Xiaodan, CHEN Weiwei, WU Chunlong, WANG Mingda, JIANG Xuenan, PAN Linlin, ZHANG Ting, ZHAO Ya

(Northeast Key Laboratory of Arable Land Conservation and Improvement, Ministry of Agriculture / National Engineering Laboratory for Efficient Utilization of Soil and Fertilizer Resources / College of Land and Environment, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110866, China)

Abstract: The purpose of this study is to characterize the amount of iron oxide in different types of paddy soil and investigate

* 公益性行业(农业)科研专项经费项目(201503118-10)资助
** 通讯作者: 关连珠, 主要研究方向为土壤肥力。E-mail: glz1960@163.com
查文文, 主要从事土壤养分循环与耕地保育研究。E-mail: 13304055086@163.com
收稿日期: 2016-08-31 接受日期: 2016-11-03

* The research was supported by the Special Fund for Agro-scientific Research in the Public Interest (201503118-10).
** Corresponding author, E-mail: glz1960@163.com
Received Aug. 31, 2016; accepted Nov. 3, 2016

the effect of exogenous polymeric amino acids on their forms transformation. Different types of paddy soil (brown soil, meadow soil and littoral saline soil) in North China were chosen as the research object. An incubation experiment was carried out by adding γ-poly-glutamic acid and poly aspartic acid, according to 0.05% of dry soil weight to these three paddy soils. After constant temperature and anaerobic incubation for 30 days, the content of total iron oxide (T_{Fe}), free iron oxide (D_{Fe}), amorphous iron oxide (O_{Fe}) and complexed iron oxide (C_{Fe}) were measured, and the activation and complexing degree of iron oxide were calculated in three paddy soils. Simultaneously, no addition of amino acids was set as the control. The results showed that (1) the content of free iron oxide in three typical paddy soils from high to low was: littoral saline soil > meadow soil ⩾ brown soil; the sequence of complex iron oxide content was brown soil > littoral saline soil ⩾ meadow soil; and the sequence of amorphous iron oxide was brown soil > littoral saline soil > meadow soil. (2) The content of amorphous iron oxide and complexed iron oxide increased by 27.72% and 32.25%, respectively, in paddy soil derived from brown soil with γ-poly-glutamic acid application compared with that of control; but there was no significant change for those adding poly aspartic acid. The content of amorphous iron oxide could be significantly increased by adding both γ-poly-glutamic acid and poly aspartate acid in paddy soil derived from meadow soil, and the complexed iron oxide increased by 136.24% and 12.00% compared with that of control, respectively. The addition of γ-poly-glutamic acid effectively increased the content of amorphous and complex iron oxide in paddy soil derived from littoral saline soil. In conclusion, no significant difference in the content of free iron oxide was observed in the three paddy soils with treatment of γ-poly-glutamic acid addition. While the addition of γ-poly-glutamic acid effectively increased the contents of amorphous and complex iron oxide, but decreased the crystallization rate of iron oxide, which is helpful to improve the content of available Fe. Furthermore, it also activated the iron oxide significantly and restrained the crystallization of iron oxide in three paddy soils. While the application of poly aspartic acid had no obvious excitation effect on complexed and amorphous iron oxide.
Keywords: Paddy soil; Iron oxide form; γ-Poly glutamic acid; Polyaspartic acid

氧化铁是土壤胶体的重要组分，它在中性和酸性水稻土结构体中起重要作用，还影响着土壤重金属等污染物和含氧酸根等养分离子的吸附解吸、沉淀溶解等化学平衡[1]，进而影响土壤中养分有效性及重金属等污染物的生物毒性，因而在土壤化学、环境化学及地球生物化学方面受到广泛重视[2]。

农业生产实践中，γ-聚谷氨酸和聚天冬氨酸作为作物养分增效剂和保水剂已经得到了广泛应用[3-5]。作为有机酸和土壤有机氮源，γ-聚谷氨酸和聚天冬氨酸可生物降解，无毒，水溶性好，保水性强；其含α-羧基多，可螯合大量的盐基离子，能提高化肥利用率和土壤养分有效性[6-9]。姚俊和朱志良等[10-11]的研究表明，γ-聚谷氨酸和聚天冬氨酸能有效螯合活化重金属离子，在改善土壤重金属污染等方面具有极大应用价值。

氧化铁的结构、形态及性质常受黏土矿物、有机质等其他土壤组分的影响，氨基酸作为大分子有机物，常与氧化铁相互胶结、作用，对土壤环境系统的物理、化学、生物性质有一定的控制。研究外源添加氨基酸对土壤氧化铁形态变化及其活化程度的影响，不仅有助于进一步促进聚合氨基酸的农业应用，深入认识氧化铁的转化过程，对人为调控水田土壤中氧化铁的活化，聚合氨基酸在水田土壤上的安全使用都有重要的参考价值，但目前相关研究还鲜有报道。

辽宁省地区水稻土是东北地区主要的农业土壤，而棕壤型、草甸土型和滨海盐渍型水稻土是辽宁省地区典型的水稻土类型，对不同类型水稻土中氧化铁存在形态的研究主要集中于干湿、冻融交替等过程[12-13]，或是通过 pH、温度、光照等因素来比较铁形态差异[14-16]。土壤中氧化铁对添加外源有机酸的响应较为敏感[17]，而针对聚合氨基酸对土壤铁形态影响的研究还不多见。本文采用室内厌氧培养试验，以两种聚合氨基酸——γ-聚谷氨酸和聚天冬氨酸为外源物质，通过测定不同类型水稻土中无定形氧化铁、游离氧化铁、络合态铁的含量，试图探明添加两种氨基酸下不同类型水稻土铁形态的变化特征，通过铁的游离度、活化度的变化进一步探讨氨基酸对水稻土黏土矿物破坏的影响，研究结果对东北地区水田土壤的物质迁移转化及环境保护等都具有重要实践意义。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试水稻土采自辽宁省沈阳市和盘锦市，种稻年限均在 40 年以上。按照其起源分为棕壤型水稻土、草甸土型水稻土和滨海盐渍型水稻土。2015 年 4 月耕作前采样，采样深度为 0~20 cm。采集土样经风干，去杂，过 1 mm 筛备用。两种供试聚合氨基酸分别为 γ-聚谷氨酸(γ-poly glutamic acid, γ-PGA)和聚天冬氨酸(Polyaspartic acid, PASP)，分析纯，南京轩

凯生物科技有限公司生产。γ-PGA 是由 a-氨基和 γ-梭基聚合深层发酵获得的一种多肽分子，聚合度达 200~700，相对分子质量为 100~1 000 kD，其分子链上有大量高活性游离侧链羧基。而 PASP 是天冬氨酸单体的氨基和羧基缩水而成的聚合物，相对分子质量较小，为 4 300 D。

供试土壤的基本化学性质如表 1 所示，土壤各形态氧化铁含量如表 2 所示。

表 1 供试 3 种类型水稻土基本性质

Table 1 Basic properties of different paddy soil types tested in the experiment

水稻土类型 Paddy soil type	地点 Location	pH	有机质 Organic matter ($g\cdot kg^{-1}$)	碱解氮 Available N ($mg\cdot kg^{-1}$)	有效磷 Available P ($mg\cdot kg^{-1}$)	全氮 Total N ($g\cdot kg^{-1}$)	全磷 Total P ($g\cdot kg^{-1}$)	电导率 EC ($dS\cdot m^{-1}$)
棕壤 Brown soil	沈阳市 Shenyang	5.59	26.44	127.36	56.61	1.49	1.03	0.227
草甸土 Meadow soil	沈阳市 Shenyang	7.33	15.72	124.01	20.99	1.02	0.56	0.215
滨海盐渍土 Littoral saline soil	盘锦市 Panjin	7.62	31.33	132.64	18.74	1.83	0.66	0.479

表 2 供试 3 种类型水稻土中各形态氧化铁含量

Table 2 Contents of different forms of iron oxide in three types of tested paddy soils

水稻土类型 Paddy soil type	全铁 Total Fe ($g\cdot kg^{-1}$)	游离氧化铁 Free iron oxide ($g\cdot kg^{-1}$)	无定形氧化铁 Amorphous iron oxide ($g\cdot kg^{-1}$)	络合态铁 Complex iron oxide ($g\cdot kg^{-1}$)
棕壤 Brown soil	41.8±0.88Bb	15.18±0.196Cc	3.52±0.05Aa	0.56±0.06Aa
草甸土 Meadow soil	36.5±0.71Cc	15.76±0.168Bb	2.96±0.05Cc	0.12±0.03Bb
滨海盐渍土 Littoral saline soil	57.1±0.55Aa	23.73±0.364Aa	3.26±0.04Bb	0.14±0.22Bb

不同大写和小写字母分别表示不同水稻土类型在 $P<0.01$ 和 $P<0.05$ 水平差异显著。Different capital and lowercase letters in the same column indicate significant differences among different paddy soil types at 0.01and 0.05 levels, respectively.

1.2 试验方案及方法

试验于 2015 年 7 月份开始实施，共设置 3 个处理，分别为 γ-聚谷氨酸(γ-PGA)处理、聚天冬氨酸(PASP)处理和去离子水(CK)处理。称取 3 种供试水稻土各 1 kg 放于培养杯中，依据农业生产中两种氨基酸的常用量(450 $kg\cdot hm^{-2}$)即干土重的 0.05%添加两种供试聚合氨基酸，充分混匀，每个处理各做 3 次重复，添加蒸馏水并保持土面上有 2 cm 深度的水层，充氮 5 min，去除瓶中氧气，加橡胶塞及铝盖密封。在 30 ℃培养箱中恒温淹水培养 30 d。

1.3 测试方法

培养结束后将土样取出，置于通风处均匀摊开并自然风干，过 60 目筛测定各形态氧化铁含量。

游离氧化铁的测定采用由 Mehra 和 Jackson 提出的连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-重碳酸钠提取法(DCB 法)[18]，无定形氧化铁的测定采用草酸-草酸铵(pH3.2)浸提法(Tamms 法)[18]，络合态铁的测定采用焦磷酸钠提取法[18]，全铁的测定采用 HF-$HClO_4$-HNO_3三酸消煮[19]，溶液中铁采用原子吸收分光光度法测定。

1.4 计算方法

$$游离度=D_{Fe}/T_{Fe} \quad (1)$$

$$活化度=O_{Fe}/D_{Fe} \quad (2)$$ [20]

$$络合度=C_{Fe}/D_{Fe} \quad (3)$$

$$晶胶率=(D_{Fe}-O_{Fe})/O_{Fe} \quad (4)$$

式中：T_{Fe} 为全铁含量，D_{Fe} 为游离氧化铁含量，O_{Fe} 为无定形氧化铁含量，C_{Fe} 为络合态铁含量。

1.5 数据处理

数据采用 Microsoft Excel 2010 处理，统计分析采用 SPSS 20.0 软件进行。

2 结果与分析

2.1 外源聚合氨基酸对水稻土游离氧化铁的影响

外源 γ-聚谷氨酸(γ-PGA)处理和聚天冬氨酸(PASP)处理后，不同类型水稻土中游离氧化铁含量变化见图 1。由图 1 可以看出，经 PASP 处理厌氧培养后，与初始值相比(表 2)，各水稻土中游离氧化铁含量均有不同程度下降，其中，棕壤型水稻土 PASP 处理下游离氧化铁含量最高。经 γ-PGA 和 PASP 处理后，草甸型水稻土游离氧化铁含量分别为 11.27 $g\cdot kg^{-1}$、10.44 $g\cdot kg^{-1}$；且 PASP 处理的游离氧化铁含量显著低于 CK，说明 PASP 能有效降低草甸土型水稻土中游离氧化铁含量。而在盐渍型水稻土中，所有处理土壤的游离氧化铁含量均高于棕壤型和草甸型水稻土，且各处理之间游离氧化铁含量无显著差异。

2.2 外源聚合氨基酸对水稻土无定形氧化铁的影响

由图 2 可以看出，经一段时间的厌氧培养后，3 种水稻土的无定形氧化铁含量均有提升。棕壤型水稻土无定形氧化铁含量最高，经 γ-PGA 处理后显著

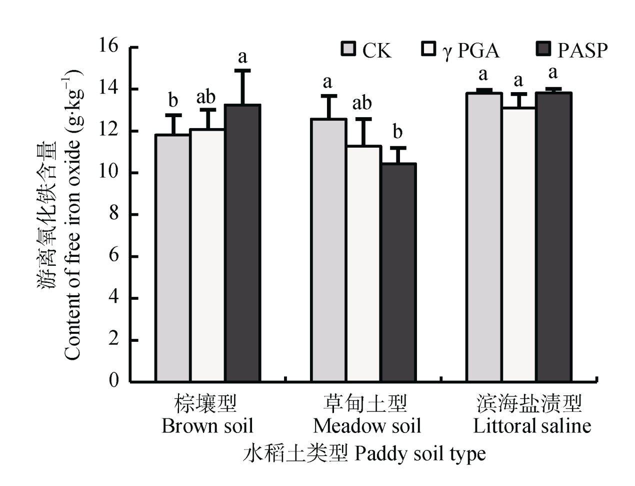


图 1　外源聚合氨基酸对水稻土游离氧化铁含量的影响

Fig. 1　Effects of exogenous polymerized amino acids on free iron oxide contents in different paddy soil types

γ-PGA: γ-聚谷氨酸; PASP: 聚天冬氨酸。不同小写字母表示不同处理间 0.05 水平差异显著。γ-PGA: γ-poly-glutamic acid; PASP: poly aspartic acid. Different lowercase letters indicate significant differences among different treatments at 0.05 level.

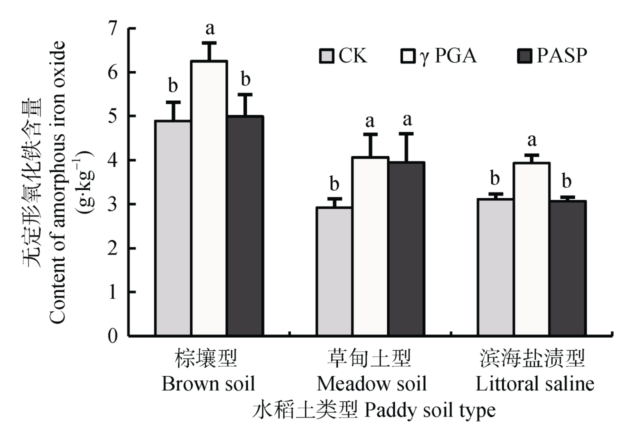


图 2　外源氨基酸对各类型水稻土无定形氧化铁的影响

Fig. 2　Effects of exogenous polymerized amino acids on amorphous iron oxide contents in different paddy soil types

γ-PGA: γ-聚谷氨酸; PASP: 聚天冬氨酸。不同小写字母表示不同处理间 0.05 水平差异显著。γ-PGA: γ-poly-glutamic acid; PASP: poly aspartic acid. Different lowercase letters indicate significant differences among different treatments at 0.05 level.

增加，达 6.25 g·kg^{-1}，而经 PASP 处理后与 CK 无显著差异。草甸土型水稻土经两种氨基酸处理后无定形氧化铁含量较 CK 显著增加，但总量不及棕壤型水稻土，这是因为辽中区草甸型水稻土有机质含量偏低，不能持续提供能量及溶解氧化铁的电子物质。滨海盐渍型水稻土中，经 γ-PGA 处理后其无定形氧化铁含量与另外两处理相比，差异呈显著变化。3 种水稻土添加 PASP 后，无定型氧化铁含量增加不如γ-PGA 处理明显，与 CK 处理无显著差异，可见 PASP 不能有效促进氧化铁活化。而 γ-PGA 处理对 3 种水稻土中无定形氧化铁积累均有促进作用，表明 γ-PGA 易被微生物吸收利用，促进了水稻土氧化铁活化。滨海盐渍型水稻土有机质含量虽高于棕壤型水稻土，但各处理培养后生成的无定型氧化铁含量却较棕壤型低，这可能是由于滨海盐渍型水稻土中盐基离子丰富，一些金属离子，如锰离子，易在铁还原转化中与铁离子相互竞争电子，使氧化铁活化进程受到一定抑制。

2.3　外源聚合氨基酸对水稻土络合态铁的影响

由图 3 可以看出，与初始值相比(表 2)，经聚合氨基酸处理培养后，不同类型水稻土络合态铁含量均有升高。其中，经 γ-PGA 处理后，各类型水稻土产生的络合态铁均为最高，且较 CK、PASP 处理，其含量均显著增加。经 PASP 处理后，各类型水稻土中氧化铁的络合程度不同，其中，棕壤型水稻土中络合态铁含量较 CK 处理显著降低；而在草甸土型水稻土，PASP 和 CK 处理得到的络合态铁含量无明显差异，均在 0.2 g·kg^{-1} 左右；滨海盐渍型水稻土中经 PASP 处理氧化铁的络合效果较 CK 显著增加。

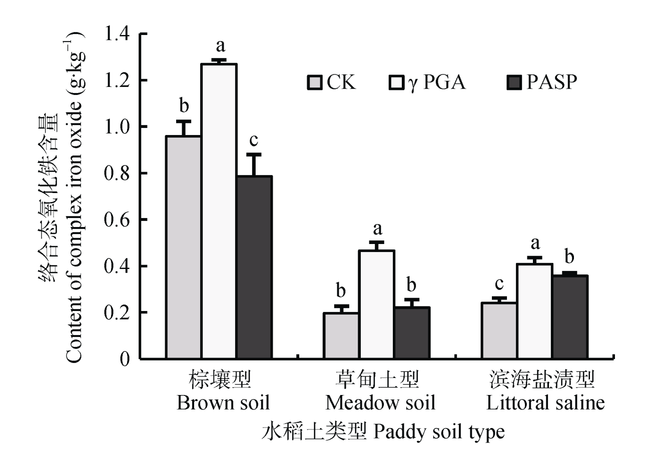


图 3　外源聚合氨基酸对不同类型水稻土中络合态铁的影响

Fig. 3　Effects of exogenous polymerized amino acids on complex iron oxide contents in different paddy soil types

γ-PGA: γ-聚谷氨酸; PASP: 聚天冬氨酸。不同小写字母表示不同处理间 0.05 水平差异显著。γ-PGA: γ-poly-glutamic acid; PASP: poly aspartic acid. Different lowercase letters indicate significant differences among different treatments at 0.05 level.

2.4　外源聚合氨基酸对水稻土氧化铁特征参数的影响

游离度是指游离氧化铁(Fed)占全铁(Fet)的比例，是用来表征土壤风化程度的重要指标。土壤中游离氧化铁的形成与气候条件密切相关，而其活化程度与 pH、Eh、有机质或利用方式等有关。表 3 结果表明：在未添加外源氨基酸处理时，草甸土型水稻土中铁的游离度较高，而棕壤型和滨海盐渍型水稻土则较低。添加 γ-PGA 和 PASP 后，各类型水稻土中氧化铁的游离度变化不明显。

活化度是无定形氧化铁(Feo)占游离氧化铁的比例，它也是用来表征土壤风化程度的指标。表 3 结果表明，γ-PGA 处理的各类型水稻土的氧化铁活化度提升明显，而在棕壤型和盐渍型水稻土中，PASP 处理后，氧化铁活化度降低，没有对氧化铁的活化起促进作用。

氧化铁的络合度表征了与有机质结合的氧化铁占游离氧化铁的比例，与土壤有机质含量变化密切有关。γ-PGA 处理后土壤铁的络合度增加(表 3)。棕壤型水稻土氧化铁的络合度明显高于另两类水稻土，这与土壤本身有机质含量较高有关，添加 γ-PGA 进一步促进了氧化铁的络合；而经 PASP 处理后，所有水稻土铁的络合度无明显变化。

表 3 两种外源氨基酸处理下各类型水稻土中氧化铁的特征参数

Table 3 Characteristic parameters of iron oxide in different paddy soils treated by two exogenous amino acids

水稻土类型 Paddy soil type	处理 Treatment	游离度 Freeness	活化度 Activation grade	络合度 Complexing degree	晶胶率 Crystal gel rate
棕壤 Brown soil	CK	0.28	0.41	0.08	1.41
	γ-聚谷氨酸 γ-poly gluatamic acid	0.28	0.54	0.11	0.85
	聚天冬氨酸 Polyaspartic acid	0.30	0.40	0.06	1.53
草甸土 Meadow soil	CK	0.34	0.23	0.02	3.30
	γ-聚谷氨酸 γ-poly gluatamic acid	0.31	0.36	0.04	1.77
	聚天冬氨酸 Polyaspartic acid	0.29	0.38	0.02	1.65
滨海盐渍型 Littoral saline soil	CK	0.24	0.23	0.02	3.43
	γ-聚谷氨酸 γ-poly gluatamic acid	0.23	0.29	0.03	2.42
	聚天冬氨酸 Polyaspartic acid	0.24	0.22	0.02	3.59

氧化铁的晶胶率是指铁的氧化物及其水合物的晶质态和无定形氧化铁的比值，它与土壤中铁氧化物的存在形态及氧化铁的活化与老化密切相关。表 3 结果表明，各类型水稻土经聚合氨基酸处理后其铁氧化物的晶胶率有不同程度变化。经 γ-PGA 处理后，晶胶比降低，说明 γ-PGA 对水稻土中氧化铁的结晶化起抑制作用，能够有效抑制氧化铁的老化。

3 讨论

水稻土淹水厌氧条件是铁还原过程发生的重要环境因素之一，不同起源的水稻土因其成土过程不同从而导致土壤性质存在差异。东北地区棕壤型水稻土发育于酸性母质的残积坡积物，土体母质经历沉积和风化或成土过程，有明显的淋溶、黏化作用和较强的生物积累作用。无定形氧化铁和络合态氧化铁有较多的累积，一方面这可能是由于土壤较强的黏化作用增加了土壤中的胶体数量，提升氧化铁的活化程度；另一方面，土壤中无定形氧化铁和络合氧化铁的生成与有机质含量呈显著正相关，有机质分解时部分氧化铁被还原，其中部分成为水溶性铁，再经水解或氧化而生成无定形的氢氧化铁，同时有机质有抑制氧化铁结晶化的作用[21]。草甸土型水稻土主要起源于松嫩平原及辽河下游平原的沙质冲积物，土壤显微碱性，全量组成中铁、铝的含量稍低，无定形氧化铁和络合氧化铁含量相对较少。而滨海盐渍型水稻土位于东北滨海平原，其成土母质为冲积海相沉积物，含盐量高，碱性较强，土壤中的铁更多是以氧化物及其水合物的晶质态存在，而对土壤酸碱性较为敏感的铁元素，在盐渍土上的有效性较低，因此，被络合的氧化铁含量相对较低。

本研究结果表明，γ-PGA 和 PASP 都影响了土壤中氧化铁形态的转化，其中 γ-PGA 能显著增加水稻土中无定形氧化铁含量，有效促进氧化铁的活化络合，而 PASP 对各水稻土中氧化铁的活化、络合效果没有 γ-PGA 显著。两种氨基酸对氧化铁形态的作用存在一定的差异，与其分子量有关。李学垣和 Stevensen 等[22-23]的研究表明，土壤有机质通过改变氧化铁表面的化学性质，进而影响其在土壤中的分散迁移、凝聚沉积过程。γ-PGA 和 PASP 都是具有很高活性的有机物质，其活性基团包括羟基、氨基和羧基，氧化铁通常与有机酸以氢键、静电吸附、表面配体交换等作用力相结合[24]。氧化铁及其水合物有较大的比表面积，带负电荷的有机酸可与氧化铁边缘终端的—OH 键进行配体交换，释放出 OH^-，而亲和力较强的 OH^-可与 H^+发生质子化反应，此时，金属离子由于脱去水分子，表面羟基发生质子化，更容易与有机酸进行配位。γ-PGA 的结构、化学性质与 PASP 相似[25-26]，但由于 PASP 的分子量较 γ-PGA 小，其侧链游离的羟基、氨基和羧基等基团数量少，因而与氧化铁进行配位交换的几率和能力较

γ-PGA 低, 对氧化铁的活化及络合作用没有 γ-PGA 效果好。

γ-PGA 和 PASP 对不同类型水稻土中氧化铁形态转化能力不同。γ-PGA 能一定程度降低棕壤型水稻土中游离氧化铁含量, 使晶胶率下降, 促进氧化铁的活化及络合, 这表明氨基酸在分解过程中形成的有机酸加速了土壤中难溶性氧化铁的溶解, 使土壤中可溶性铁含量增加[27]。在 3 种类型水稻土中, 两种氨基酸对棕壤型水稻土中氧化铁的活化及络合效果最好, 这或许与土壤 pH 有关。熊毅等[18]的研究表明, 土壤 pH 与土壤活化度呈显著负相关。酸性土壤沉积铁的溶解度提高, 有利于铁的还原, 土壤的低 pH 还原环境促进不溶性 Fe(III)向可溶性 Fe(Ⅱ)转化, 因此, 呈酸性的棕壤水稻土更有利于氧化铁的活化, 这也与许中坚等[28]由酸雨对红壤的淋溶试验而得出的酸性土壤有利于提高土壤活性铁含量与土壤活化度的结论一致。另外, pH=5 时, 80%的 Fe^{3+}可与强酸性的羧基和羟基形成络合螯合物[29], 因而酸性条件更有利于铁的络合。而在滨海盐渍型水稻土中, γ-PGA 和 PASP 对游离氧化铁转化的影响效果不明显, 这可能是由于滨海盐渍型水稻土中含有大量 NH_4^+、Na^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}等盐基离子, 两种氨基酸都具有吸附阳离子特性, 因此, 减弱了对铁的吸附溶解。另外, pH 是制约铁化物活度的直接因素。而在草甸土型水稻土中, 施用这两种氨基酸均能有效降低游离氧化铁含量, 促进氧化铁的活化络合, 这可能是由于草甸土型水稻土中有机质含量偏低, 因此对外源添加的有机物料响应较敏感。

γ-PGA 和 PASP 均能不同程度地促进土壤中各类型氧化铁的形态转化, 但这两种聚合氨基酸对氧化铁活化络合、结晶的作用机理仍不是十分清楚, 仍需做进一步深入研究。

4　结论

1)两种氨基酸对水稻土中氧化铁形态转化能力不同。添加 γ-PGA 和 PASP 对水稻土游离氧化铁的含量没有明显影响; 而添加 γ-PGA 能有效增加水稻土中无定形氧化铁和络合态氧化铁的含量, 有利于提高土壤中有效铁含量; 而 PASP 对水稻土无定形氧化铁和络合态氧化铁没有明显的激发效应。

2)不同类型水稻土的氧化铁形态对添加两种氨基酸的响应程度不同。γ-PGA 能有效促进土壤中无定形氧化铁和络合氧化铁的生成, 而两种氨基酸侧链游离的基团对滨海盐渍型水稻土中较多的盐基离子有强烈的吸附作用, 因此减弱了对氧化铁的吸附溶解。

3)氧化铁的活化与络合具有一定的联系, 活化度越高, 铁的结晶程度越低, 生成的可溶性铁越易于被络合。

参考文献　References

[1] 王建林, 刘芷宇. 重金属在根际中的化学行为——Ⅱ.土壤中吸附态铜解吸的根际效应[J]. 应用生态学报, 1990, 1(4): 338–343
Wang J L, Liu Z Y. Chemical behavior of heavy metals in rhizosphere Ⅱ. The rhizosphere effect of desorption of adsorbed Cu in soils[J]. Journal of Applied Ecology, 1990, 1(4): 338–343

[2] 陈家坊, 何群, 邵宗臣. 土壤中氧化铁的活化过程的探讨[J]. 土壤学报, 1983, 20(4): 387–393
Chen J F, He Q, Shao Z C. Study on the activation process of iron oxides in soil[J]. Acta Pedologica Sinica, 1983, 20(4): 387–393

[3] Kinnersley A M, Koskan L P, Strom D J, et al. Method for more efficient uptake of plant growth nutrients: US, 5593947[P]. 1997-01-14

[4] Kubota H, Nambu Y, Endo T. Alkaline hydrolysis of poly(γ-glutamic acid) produced by microorganism[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1996, 34(7): 1347–1351

[5] 侯毛毛, 邵孝侯. EM 保水剂施用对烤烟的影响及其施用制度的优选研究[J]. 中国生态农业学报, 2016, 24(5): 628–636
Hou M M, Shao X H. Optimization of EM water-retention agent application in flue-cured tobacco[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2016, 24(5): 628–636

[6] 张文, 张树清, 王学江. γ-聚谷氨酸的微生物合成及其在农业生产中的应用[J]. 中国农学通报, 2014, 30(6): 40–45
Zhang W, Zhang S Q, Wang X J. The Microbial synthesis of γ-polyglutamic acid and its application in agricultural production[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2014, 30(6): 40–45

[7] 许峰, 沈剑, 赖清云. 聚天冬氨酸在水稻生产中的应用研究[J]. 现代农业科技, 2011, (6): 305–306
Xu F, Shen J, Lai Q Y. Study on application of poly aspartate in rice production[J]. Modern Agricultural Science and Technology, 2011, (6): 305–306

[8] 杨永辉, 武继承, 吴普特, 等. 保水剂用量对小麦不同生育期根系生理特性的影响[J]. 应用生态学报, 2011, 22(1): 73–78
Yang Y H, Wu J C, Wu P T, et al. Effects of different application rates of water-retaining agent on root physiological characteristics of winter wheat at its different growth stages[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2011, 22(1): 73–78

[9] 陈守文, 喻子牛, 陈雄, 等. 聚-γ-谷氨酸作为肥料吸收促进剂在农业种植中的应用: 中国, CN1827560A[P]. 2006-09-06
Chen S W, Yu Z N, Chen X, et al. Use of poly-gamma-glutamic acid as fertilizer absorbefacient in agricultural

planting: China, CN1827560A[P]. 2006-09-06
[10] 姚俊, 陈宽婷, 魏钦俊, 等. 一株γ-聚谷氨酸合成菌的筛选与鉴定[J]. 微生物学通报, 2011, 38(2): 164–168
Yao J, Chen K T, Wei Q J, et al. Screening and identification of a novel γ-polyglutamic acid producing strain[J]. Microbiology China, 2011, 38(2): 164–168
[11] 朱志良, 张荣华, 王慧, 等. 一种分离及回收污泥及土壤中重金属的新工艺: 中国, CN1676635A[P]. 2005-10-05
Zhu Z L, Zhang R H, Wang H, et al. Process for separating and recovering sludge and heavy metals in soil: China, CN1676635A[P]. 2005-10-05
[12] 苏玲, 章永松, 林咸永. 干湿交替过程中水稻土铁形态和磷吸附解吸的变化[J]. 植物营养与肥料学报, 2001, 7(4): 410–415
Su L, Zhang Y S, Lin X Y. Changes of iron oxides and phosphorus adsorption-desorption in paddy soils under alternating flooded and dried conditions[J]. Plant Nutrition and Fertilizer Science, 2001, 7(4): 410–415
[13] 王展, 张玉龙, 邹洪涛, 等. 冻融交替对土壤中不同形态氧化铁的影响[J]. 土壤通报, 2014, 45(1): 1–5
Wang Z, Zhang Y L, Zou H T, et al. The effect of the freezing/thawing cycles on iron oxide forms in the soil[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2014, 45(1): 1–5
[14] 李金珠, 王旭刚, 袁雪红, 等. pH 与石灰性水稻土铁氧化还原过程的关系[J]. 土壤学报, 2014, 51(1): 143–149
Li J Z, Wang X G, Yuan X H, et al. Relationship between pH and iron redox cycle in calcareous paddy soil[J]. Acta Pedologica Sinica, 2014, 51(1): 143–149
[15] 孙丽蓉, 曲东, 卫亚红. 光照对水稻土中氧化铁还原的影响[J]. 土壤学报, 2008, 45(4): 628–634
Sun L R, Qu D, Wei Y H. Effect of illumination on iron oxide reduction in anaerobic paddy soils[J]. Acta Pedologica Sinica, 2008, 45(4): 628–634
[16] 张丽新. 温度对水稻土中异化铁还原过程的影响[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2008
Zhang L X. Effect of temperature on iron reduction in paddy soil[D]. Yangling: Northwest A&F University, 2008
[17] Cornell R M. Comparison and classification of the effects of simple ions and molecules upon the transformation of ferrihydrite into more crystalline products[J]. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 1987, 150(5): 304–307
[18] 熊毅, 张敬森, 傅积平, 等. 土壤胶体——第二册——土壤胶体研究法[M]. 北京: 科学出版社, 1985
Xiong Y, Zhang J S, Fu J P, et al. Soil Colloid (2)[M]. Beijing: Science Press, 1985
[19] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 1999
Bao S D. Soil Agricultural Chemistry Analysis[M]. Beijing: China Agriculture Press, 1999
[20] Schwertmann U. Use of oxalate for Fe extraction from soils[J]. Canadian Journal of Soil Science, 1973, 53(2): 244–246
[21] 孙丽蓉, 曲东, 易维洁. 多糖对水稻土中异化Fe(Ⅲ)还原过程的影响[J]. 河南农业科学, 2010, 39(6): 62–66
Sun L R, Qu D, Yi W J. Effect of polysaccharide concentration on dissimilatory Fe(Ⅲ) reduction in paddy soils[J]. Journal of Henan Agricultural Sciences, 2010, 39(6): 62–66
[22] 李学垣. 土壤化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001
Li X Y. Soil Chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 2001
[23] Stevensen F J. Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions[M]. 2nd ed. New York: Wiley, 1994
[24] Gu B H, Schmitt J, Chen Z H, et al. Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: Mechanisms and models[J]. Environmental Science & Technology, 1994, 28(1): 38–46
[25] Kinnersley A M, Koskan L P, Strom D J, et al. Composition and method for enhanced fertilizer uptake by plants: US, 5350735[P]. 1994-09-27
[26] 冷一欣, 芮新生, 何佩华. 施用聚天冬氨酸增加玉米产量的研究[J]. 玉米科学, 2005, 13(3): 100–102
Leng Y X, Rui X S, He P H. Study of the yield increasing of maize by using polyaspartic acid[J]. Journal of Maize Sciences, 2005, 13(3): 100–102
[27] 李玉梅. 长期不同施肥条件下白浆土耕层微量元素变化趋势[J]. 黑龙江农业科学, 2005(6): 22–24
Li Y M. The dynamic trend of microelements content and forms in albic soil under long-term fertilization[J]. Heilongjiang Agricultural Sciences, 2005(6): 22–24
[28] 许中坚, 刘广深, 喻佳栋, 等. 模拟酸雨对红壤结构体及其胶结物影响的实验研究[J]. 水土保持学报, 2002, 16(3): 9–11
Xu Z J, Liu G S, Yu J D, et al. Effects of acid rain on aggregate and its cemedins of red soil by simulated experiments[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2002, 16(3): 9–11
[29] 袁可能. 土壤化学[M]. 北京: 农业出版社, 1990
Yuan K N. Soil Chemistry[M]. Beijing: Agricultural Press, 1990